

10/506674

DOCKET NO.: 257423US0PCT

DT04 Rec'd PCT/PTO 17 SEP 2004

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Eric DALLIES, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/FR03/00950

INTERNATIONAL FILING DATE: March 26, 2003

FOR: REINFORCEMENT YARNS AND COMPOSITES RESISTANT IN A CORROSIVE MEDIUM

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

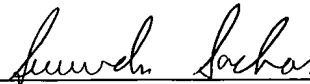
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
France	02 04047	29 March 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/FR03/00950. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

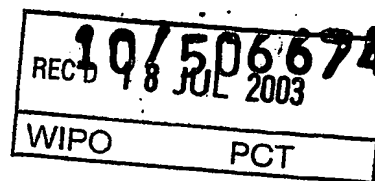


Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 27 MARS 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Important Remplir impérativement la 2ème page.

29 MARS 2002

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 190E00

REMISE EN DÉPÔT DATE 29 MARS 2002 LIEU INPI PARIS B N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 29 MARS 2002 Vos références pour ce dossier (facultatif) VG4 2002015 FR		NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE SAINT-GOBAIN RECHERCHE Virginie GOLDENBERG 39 Quai Lucien Lefranc F-93300 AUBERVILLIERS FRANCE	
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input checked="" type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date ____/____/____		<i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date ____/____/____			
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) FILS DE VERRE DE RENFORCEMENT ET COMPOSITES RESISTANT EN MILIEU CORROSIF.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		SAINT-GOBAIN VETROTEX FRANCE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		
Code APE-NAF		
Adresse	Rue	130, Avenue des Follaz	
	Code postal et ville	73000	CHAMBERY
Pays		FRANCE	
Nationalité		française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

29 MARS 2004 REMISE DES PIÈCES DATE 75 INPI PARIS B LIEU 0204047 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		DB 540 W / 192600	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		VG4 2002015 FR	
6 MANDATAIRE			
Nom		GOLDENBERG	
Prénom		Virginie	
Cabinet ou Société		SAINT-GOBAIN RECHERCHE	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		422-5/S.006	
Adresse	Rue	39 Quai Lucien Lefranc	
	Code postal et ville	93300	AUBERVILLIERS
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01 48 39 59 38	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01 48 34 66 96	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Virginie GOLDENBERG Pouvoir n° 422-5/S.006		SAINT-GOBAIN RECHERCHE S.A. au Capital de 13 921 875 € 39, Quai Lucien-Lefranc - B.P. 135 93303 AUBERVILLIERS CEDEX Tél. : 01.48.39.58.00	
		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI L. GUICHE.1	

5

FILS DE RENFORCEMENT ET COMPOSITES RÉSISTANT EN MILIEU CORROSIF

10

La présente invention concerne des fils (ou fibres) aptes à renforcer des matières organiques et/ou inorganiques, ainsi que les produits renforcés (ou composites) obtenus, ces fils de renforcement et ces
15 composites étant susceptibles d'être utilisés en milieu corrosif (milieu humide, milieu acide ou milieu basique).

La présente invention s'intéresse en particulier aux fils de verre de renforcement, susceptibles d'être obtenus par étirage mécanique, à grande vitesse (jusqu'à quelques dizaines de mètres par seconde), de filets de verre
20 fondu s'écoulant d'orifices disposés à la base d'une filière. Ces filets sont étirés sous forme de filaments, lesquels sont revêtus, avant leur rassemblement en fils, d'une composition appelée composition d'ensimage destinée notamment à protéger les fils de l'abrasion et à favoriser l'adhésion entre le verre et la matière à renforcer.

25 Les fils de verre de renforcement les plus courants sont à base de verre E, la composition de ce verre étant dérivée de l'eutectique à 1170°C du diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (cf. les brevets US-A-2 334 981 et US-A-2 571 074 présentant l'archétype de ces verres). Dans la plupart des cas, ces fils de verre E, revêtus d'ensimages traditionnels, conviennent au
30 renforcement des matières organiques et permettent de réaliser des composites présentant de bonnes propriétés mécaniques. Cependant, lorsque ces fils ou les composites réalisés à partir de ces fils sont utilisés dans des milieux corrosifs, humide, acide ou basique, sur une durée et/ou sous des contraintes importantes (par exemple fils utilisés pour renforcer le

ciment ou composites en contact prolongé avec un acide), on observe, au cours du temps, une diminution notable des propriétés mécaniques des composites formés.

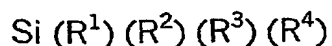
Parallèlement, il existe des fils de verre « AR » (alcali-résistant) qui, également revêtus de compositions d'ensimage traditionnelles, permettent d'obtenir des composites plus aptes à conserver de bonnes propriétés mécaniques dans le temps en milieu acide et surtout en milieu basique (que ce milieu soit constitué par la matière à renforcer ou soit celui dans lequel sont utilisés les composites). La composition de ces verres contient généralement une proportion importante d'oxyde de zirconium et est, par exemple, du type $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$. Une composition classique de ces verres est notamment donnée dans le brevet GB 1 290 528. Cependant, ces fils restent sensibles au milieu humide, ces fils adhérant en outre plus faiblement aux matières organiques que les fils de verre E et réservant ainsi leur utilisation au renforcement direct (sans matière organique intermédiaire) de matières inorganiques telles que le ciment.

Le but de la présente invention a été de mettre au point des composites plus résistants en milieu corrosif, de préférence dans différents milieux corrosifs et en particulier en milieu humide (milieu corrosif le plus courant, l'humidité étant déjà présente dans l'air ambiant), et/ou d'élargir la gamme des produits pouvant être utilisés dans ce type de milieux, en particulier dans des domaines pour lesquels les fils de verre précédemment mentionnés ne sont pas les plus adaptés ou pour lesquels les produits actuellement utilisés ne sont pas entièrement satisfaisants, par exemple dans le domaine de la fabrication de corps creux par enroulement filamenteux, en particulier pour le stockage ou transport de diverses matières chimiques, ou dans le domaine de la pultrusion (par exemple en vue de remplacer les fers à béton traditionnels par des produits composites).

Ce but est atteint par la présente invention proposant des fils de renforcement permettant d'obtenir des composites avec des propriétés mécaniques améliorées dans au moins un milieu corrosif (avantageusement le milieu humide), par rapport à chacun, respectivement, des fils existants précités, les fils selon l'invention permettant également la fabrication de

composites performants appropriés pour les applications précédemment citées.

Les fils de renforcement selon l'invention (préférentiellement des fils de verre) sont revêtus d'une composition d'ensimage comprenant (ou dont un des constituants initiaux est) au moins un silane répondant à la formule



dans laquelle :

- R^1 et R^2 sont choisis parmi les atomes ou groupes suivants :
10 $-\text{H}$, $-\text{Cl}$, $-\text{O}-\text{R}^5$, $-\text{O}-\text{R}^6-\text{O}-\text{R}^5$, $-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{R}^5$, $-\text{O}-\text{R}^6-(\text{C}=\text{O})-\text{R}^5$,
- R^3 est choisi parmi les atomes ou groupes suivants :
 $-\text{Cl}$, $-\text{O}-\text{R}^5$, $-\text{O}-\text{R}^6-\text{O}-\text{R}^5$, $-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{R}^5$, $-\text{O}-\text{R}^6-(\text{C}=\text{O})-\text{R}^5$,
- R^5 et R^6 étant choisis parmi les radicaux hydrocarbonés dont la chaîne principale présente de 1 à 4 atomes de carbone,
- 15 • $\text{R}^4 = -\text{R}^7-\text{NHR}^8$
- R^7 étant choisi parmi les radicaux hydrocarbonés ramifiés dont la chaîne principale présente de 2 à 6 atomes de carbone,
- R^8 étant choisi parmi les groupes suivants :
 $-\text{H}$, $-\text{R}^9-\text{NH}_2$, $-\text{R}^{10}-\text{NH}-\text{R}^9-\text{NH}_2$,
- 20 • R^9 étant choisi parmi les radicaux hydrocarbonés de 1 à 12 atomes de carbone ou parmi les carbonyles,
- et R^{10} étant choisi parmi les radicaux hydrocarbonés dont la chaîne principale présente de 1 à 6 atomes de carbone.

Par radical hydrocarboné, on entend avantageusement un radical (ou

25 groupe ou groupement) constitué uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène, ramifié ou non, dérivant (enlèvement d'un - cas d'un radical monovalent - ou de deux - cas d'un radical bivalent - atomes d'hydrogène d'un hydrocarbure) d'un hydrocarbure saturé ou présentant éventuellement une ou des liaisons multiples (liaison double, liaison triple), acyclique ou

30 éventuellement cyclique voire, dans le cas de R^9 , pouvant comprendre un noyau benzénique. Dans le cas d'un groupe hydrocarboné ramifié, la ou les chaînes secondaires présentent chacune avantageusement de 1 à 4 atomes de carbone.

Les groupes R^1 , R^2 et R^3 peuvent être identiques ou différents. De même, R^5 et R^6 peuvent dériver d'hydrocarbures identiques ou différents. De préférence, R^1 est choisi parmi les atomes ou groupes suivants : $-H$, $-OR^5$ (groupe alcoxy), $-O-R^6-O-R^5$, $-O-(C=O)-R^5$ (groupe acétoxy), et R^2 et R^3 sont choisis parmi les groupes suivants : $-OR^5$, $-O-R^6-O-R^5$, $-O-(C=O)-R^5$. De préférence également, R^5 et R^6 sont choisis respectivement parmi les radicaux alkyles et les radicaux alkylidènes de 1 à 3 atomes de carbone. De façon particulièrement préférée, R^1 , R^2 et R^3 sont choisis parmi les alcoxy (en particulier parmi les groupes méthoxy, éthoxy et propoxy).

Le radical R^7 est ramifié (ou substitué) par une ou plusieurs chaînes latérales (ou groupements ou groupes ou radicaux) constituées uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène, chacune de ces chaînes latérales comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, pouvant être linéaire (sous forme par exemple d'un alkyle linéaire tel qu'un méthyle ou éthyle) ou sous forme d'une chaîne ramifiée (par exemple un isopropyle), et pouvant éventuellement présenter des liaisons multiples (par exemple un alkylényle). De préférence, le radical R^7 dérive d'un hydrocarbure saturé et est acyclique. Avantageusement également, le radical R^7 est préférentiellement ramifié par des groupements alkyles, en particulier est ramifié par au moins deux chaînes latérales, portées ou non par le même carbone de la chaîne principale (et de façon particulièrement préférée par un ou des carbones au milieu de la chaîne principale comprenant au moins 3 atomes de carbones), les chaînes latérales étant choisies parmi les alkyles de 1 à 3 atomes de carbone.

Le radical R^9 est choisi de préférence parmi les radicaux suivants (bivalents) : radical alkylidène, cyclique ou acyclique, ramifié ou non, dont la chaîne principale présente de 1 à 6 atomes de carbone, radical phénylène, radical alkyle-phényle combinant les deux types de radicaux précédents ou éventuellement alcényle-phényle, radical carbonyle $-(C=O)-$.

Le radical R^{10} est de préférence un radical alkylidène.

Avantageusement, le radical R^8 est choisi parmi les atomes ou groupes suivants : $-H$, $-R^9-NH_2$.

Un silane particulièrement avantageux répondant à la définition de l'invention est celui dans lequel $R^1 = R^2 = R^3 = -CH_3O$,

et $R^4 = -CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-NH_2$ (c'est-à-dire $R^7 = -CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$ et $R^8 = -H$), c'est-à-dire le amino-3 diméthyl-2, 2 propyl triméthoxy silane.

La présente invention concerne également la composition d'ensimage utilisée pour revêtir les fils, cette composition comprenant au moins un
5 silane répondant à la formule précédemment définie.

L'utilisation de la composition définie selon l'invention pour revêtir des fils destinés à servir de renforts en milieu corrosif a permis une amélioration, soit initiale, soit dans le temps (diminution moins importante de la propriété pour un temps donné), dans au moins un milieu corrosif
10 donné (humide, acide ou basique), en particulier dans au moins le milieu humide, d'au moins une propriété mécanique des composites formés à partir des fils ainsi revêtus, par rapport aux composites formés à partir des fils de même composition de base (par exemple même composition de verre) mais revêtus de compositions d'ensimage traditionnelles. En outre,
15 on observe que les fils selon l'invention sont aptes à renforcer aussi bien des matières organiques que des matières inorganiques et ceci quelle que soit la composition de base de ces fils (en particulier lorsque ces fils sont des fils de verre AR). Ces fils sont par conséquent appropriés pour l'utilisation dans de nouveaux domaines d'application et, le cas échéant,
20 dans une large gamme de milieux corrosifs (en particulier au moins le milieu humide), l'amélioration observée étant fonction du type de fils de verre revêtus, de la matière renforcée et du milieu corrosif considéré.

Comme indiqué précédemment, les fils selon l'invention sont de préférence des fils de verre, ces fils étant généralement préparés selon des
25 procédés connus en soi. De façon générale, la fabrication des fils de verre selon l'invention se fait de la façon suivante : des filets de verre fondu sont étirés mécaniquement (à des vitesses de plusieurs mètres à dizaines de mètres par seconde) sous la forme d'une ou plusieurs nappes de filaments continus à partir des orifices d'une ou plusieurs filières, puis les filaments
30 (de diamètre généralement compris entre 5 et 24 μm) sont revêtus de la composition d'ensimage selon l'invention avant d'être rassemblés en un ou plusieurs fils. Ces fils peuvent ensuite être bobinés sur des supports en rotation, être répartis sur des convoyeurs en mouvement pour former des mats ou des voiles ou encore être coupés, soit après formation par l'organe

servant à les étirer, soit dans une opération ultérieure. Le cas échéant, avant et/ou après collecte, les fils peuvent être soumis à un traitement thermique afin par exemple de les sécher et/ou de les polymériser.

De préférence, les fils selon l'invention sont collectés sous forme d'enroulements (par exemple des stratifils ou rovings, ou des gâteaux). En particulier lorsque les fils selon l'invention sont des fils de verre AR, ces enroulements peuvent avantageusement être utilisés pour la fabrication de corps creux (tels que tuyaux, citernes) par enroulement filamenteux (dépôt d'un renfort - par exemple une nappe de rovings - imprégné de matière organique, sur un mandrin en rotation autour de son axe), ces corps creux pouvant permettre le transport ou stockage de produits chimiques, ou ces enroulements peuvent être utilisés pour la fabrication de profilés composites par pultrusion (passage d'un renfort imprégné de matière organique au travers d'une filière chauffée), ces profilés servant par exemple dans la fabrication d'armatures pour le béton armé. La présente invention a ainsi permis de mettre au point des produits nouveaux, tels que des armatures ou barres composites à base de fils de verre AR selon l'invention pouvant remplacer avantageusement les fers à béton traditionnels.

Les fils de verre selon l'invention peuvent être obtenus à partir de tout type de verre habituellement utilisé pour la réalisation de fils de verre de renforcement. Les fils selon l'invention peuvent être notamment des fils de verre E, des fils de verre du type dit « R » (résistant mécaniquement) ou « S » à base de silice, d'alumine, de magnésie et éventuellement de chaux, des fils de verre alcali-résistant, des fils à base de compositions sans bore, etc...

De préférence, les fils de verre selon l'invention sont des fils de verre dit « alcali-résistant » (verre AR), ce verre renfermant généralement de l'oxyde de zirconium ZrO_2 . Ces fils peuvent être choisis parmi tous les fils de verre « alcali-résistant » existants (tels que ceux décrits dans les brevets GB 1 290 528, US 4 345 037, US 4 036 654, US 4 014 705, US 3 859 106, etc...) et comprennent, de préférence, au moins 5 % en moles de ZrO_2 . Selon un mode de réalisation de l'invention, le verre constitutif des fils comprend SiO_2 , ZrO_2 et au moins un oxyde alcalin, de préférence Na_2O , comme principaux constituants.

Une composition de verre alcali-résistant particulièrement utilisée pour réaliser les fils de verre selon l'invention est la composition décrite dans le brevet GB 1 290 528, composée principalement des composants suivants dans les proportions exprimées en pourcentages molaires : 62-75
5 % SiO_2 ; 7-11 % ZrO_2 ; 13-23 % R_2O ; 1-10 % $\text{R}'\text{O}$; 0-4 % Al_2O_3 ; 0-6 % B_2O_3 ; 0-5 % Fe_2O_3 ; 0-2 % CaF_2 ; 0-4 % TiO_2 ; R_2O représentant un ou des oxyde(s) alcalin(s), de préférence Na_2O et, éventuellement (jusqu'à 2 %) Li_2O , et $\text{R}'\text{O}$ étant un ou des composants choisis parmi les oxydes alcalino-terreux, ZnO et MnO .

10 Les fils de verre alcali-résistant et tels que définis selon l'invention répondent de manière particulièrement avantageuse aux objectifs de l'invention, en particulier permettent d'obtenir des composites présentant de bonnes propriétés mécaniques en milieu corrosif, qu'il s'agisse d'un milieu humide, acide ou basique (large gamme d'applications possibles, en
15 particulier utilisation dans des applications où le milieu corrosif est susceptible d'évoluer), l'amélioration s'observant notamment en milieu humide, dans le temps et éventuellement initialement. De plus, les fils de verre AR selon l'invention se combinent de façon particulièrement satisfaisante avec des matières organiques (et non plus seulement avec les
20 matières inorganiques), permettant l'obtention de nouveaux produits composites, à base de verre AR et de matière(s) organique(s), tels que ceux mentionnés précédemment, ces nouveaux produits étant également visés par la présente invention.

La composition d'ensimage revêtant les fils selon l'invention peut être
25 une composition aqueuse ou anhydre ou peut comprendre, par exemple, moins de 5 % en poids de composés jouant uniquement un rôle de solvant. Dans la plupart des cas, la composition selon l'invention est une composition aqueuse comprenant entre 85 et 98 % en poids d'eau et se présentant sous forme d'une dispersion aqueuse (émulsion, suspension,
30 mélange d'émulsion(s) et/ou de suspension(s)) ou d'une solution.

Dans les cas où la composition d'ensimage selon l'invention se présente sous forme d'une dispersion ou solution aqueuse, l'extrait sec de la composition est généralement compris entre 2 et 15 % en poids de la composition.

Conformément à la définition de l'invention, la composition comprend un silane particulier répondant à la formule précédemment donnée, ce silane faisant non seulement office d'agent de couplage comme habituellement observé chez les silanes mais faisant également office, 5 semble t'il, d'agent de protection. A ce titre et afin de le distinguer des silanes habituels faisant seulement office d'agents de couplage, le silane répondant à la formule précédemment mentionnée est ci-après désigné par « agent de protection ». Il semble notamment (sans toutefois nous limiter à cette supposition) que ledit silane présente le double avantage de protéger 10 la surface des fils de renforcement en particulier contre l'humidité, sans pour autant nuire à l'imprégnation en particulier par les matières organiques.

On peut utiliser un ou plusieurs agents de protection selon l'invention. De préférence, la composition comprend un seul agent de 15 protection selon l'invention.

Le taux d'agent(s) de protection selon l'invention au sein de la composition d'ensimage est généralement compris entre 1 et 20 % en poids, préférentiellement entre 3 et 15 % en poids de l'extrait sec de la composition, l'amélioration des propriétés mécaniques observée sur les 20 composites augmentant généralement avec ce taux. En dessous de 1 % en poids d'agent(s) de protection selon l'invention, l'amélioration des propriétés mécaniques est peu significative et au dessus de 20 % en poids d'agent(s) de protection selon l'invention, le coût de l'ensimage devient très important sans amélioration supplémentaire des propriétés.

25 Outre cet ou ces agents de protection, la composition d'ensimage selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs autres silanes jouant le rôle d'agents de couplage, notamment un ou des silanes couramment utilisés dans les ensimages tels qu'un aminosilane, un vinylsilane, le gamma méthacryloxy propyl triméthoxy silane, etc. Le taux de ce ou ces 30 autres silanes est généralement inférieur à 10% en poids de l'extrait sec de la composition selon l'invention, le taux maximal de silane(s), tous silanes confondus, n'excédant pas 30% en poids de l'extrait sec de la composition selon l'invention. De préférence, lorsque les fils selon l'invention sont destinés au renforcement d'au moins une matière vinylester (ou

éventuellement d'une matière polyester ou époxy), la composition comprend, outre le ou les agents de protection précédemment mentionnés, au moins un gamma méthacryloxy propyl triméthoxy silane, ou éventuellement un vinylsilane. La composition d'ensimage peut également
5 comprendre d'autres agents de couplage tels que des titanates, zirconates, etc... ou des composés organiques facilitant le couplage des fils de verre à certaines matières organiques.

Le ou les agents de protection peuvent être ajoutés directement à une composition d'ensimage existante, par exemple à toute composition
10 d'ensimage habituellement utilisée selon l'application visée, ou la composition d'ensimage selon l'invention peut être obtenue en mélangeant tous les composants requis, en une ou plusieurs étapes. Généralement le silane selon l'invention est ajouté à la composition sous forme hydrolysée. D'autres composants, tels qu'utilisés habituellement dans ce type de
15 composition, peuvent également être présents dans la composition d'ensimage selon l'invention.

En particulier, la composition selon l'invention comprend généralement, en plus du ou des silane(s), au moins un agent collant (ou filmogène), cet agent agissant sur l'aptitude à la mise en œuvre du fil, par
20 exemple assurant la liaison des filaments entre eux (intégrité) au sein des fils et facilitant ainsi leur manipulation et/ou permettant une meilleure imprégnation des fils par les matrices à renforcer. Cet agent, bien connu dans le domaine des ensimages, se présente le plus souvent sous forme d'un composé à fonction(s) époxy, par exemple un époxy de bisphénol A ou
25 F, un époxy novolaque..., et/ou sous forme d'un composé à fonction(s) polyester tel qu'un polyester insaturé, et/ou un époxyester, etc. Généralement, la composition d'ensimage selon l'invention comprend au moins deux agents collants, l'un permettant surtout un bon gainage des fils et l'autre assurant une bonne imprégnation par la matrice à renforcer. Le
30 taux d'agent(s) collant(s) est généralement inférieur à 90% en poids de l'extrait sec de la composition et de préférence, il est compris entre 50 et 85% en poids de l'extrait sec de la composition.

De la même façon, la composition comprend généralement au moins un agent lubrifiant, cet agent protégeant les fils de l'abrasion pendant et

après le fibrage. Cet agent, bien connu dans le domaine des ensimages, se présente le plus souvent sous forme d'un mélange d'alkyls, d'alkylbenzènes, d'esters gras, d'alcools gras, de tensioactifs, etc. Généralement, la composition d'ensimage selon l'invention comprend au moins deux agents
5 lubrifiants, tels qu'une huile minérale et un ester d'acide gras par exemple, l'un permettant la lubrification des fils en milieu humide au moment du fibrage et l'autre permettant la lubrification ultérieure en milieu sec. Le taux d'agent(s) lubrifiant(s) est généralement inférieur à 20% en poids de l'extrait sec de la composition et, de préférence, il est compris entre 5 et
10 15% en poids de l'extrait sec de la composition.

La composition selon l'invention peut également comprendre d'autres composants actifs, notamment des composants couramment utilisés dans les compositions d'ensimage tels que des agents textiles (ou adoucissant), des agents antistatiques, des agents émulsifiants ou tensioactifs, des agents
15 mouillants, etc... la proportion de ces autres agents allant généralement de 0 à 15 % en poids de l'extrait sec de la composition.

Outre les composants actifs précités, la composition peut également comprendre au moins un solvant, notamment l'eau, comme mentionné précédemment. Certains composants actifs peuvent être déjà en solution ou
20 dispersion dans un solvant lors de leur ajout au mélange devant donner la composition d'ensimage selon l'invention et/ou le ou les solvants peuvent être ajoutés au mélange avec ou après les composants actifs afin d'obtenir la viscosité et les proportions habituellement requises pour le dépôt sur les filaments.

La composition est généralement déposée en une étape sur les
25 filaments avant leur rassemblement en fils comme explicité précédemment. Cependant, les composants de la composition revêtant les fils peuvent être déposés en plusieurs étapes ; par exemple, le silane défini selon l'invention peut être déposé, sous forme hydrolysée, indépendamment des autres
30 constituants de la composition, de préférence avant le dépôt de ces autres constituants, pour que le silane soit mis directement au contact du verre constituant les fils.

La perte au feu des fils selon l'invention est généralement comprise entre 0.3 et 2% en poids des fils et, de préférence, entre 0.5 et 1.5% en

poids des fils.

Les composites obtenus à partir des fils selon l'invention comprennent au moins une matière organique et/ou au moins une matière inorganique, et des fils de renfort, une partie au moins des fils de renfort étant les fils selon l'invention. Les fils de renfort selon l'invention sont
5 préférentiellement associés à des matières thermodurcissables (vinylesters, polyesters, phénoliques, époxydes, acryliques, ...), avantageusement à des vinylesters, plus résistants à la corrosion que d'autres matières organiques, et/ou à des matières cimentaires (ciment, béton, mortier, gypse, composés
10 formés par réaction de chaux, de silice et d'eau, ...), le renforcement des matières cimentaires pouvant se faire directement ou indirectement (après association avec une matière organique). Des composites particulièrement intéressants selon l'invention sont les composites formés d'au moins une
15 matière plastique (avantageusement organique) et de fils de renfort selon l'invention.

Les exemples suivants non limitatifs illustrent les fils de verre et les compositions selon l'invention et permettent de comparer les propriétés mécaniques obtenues avant et après vieillissement pour des composites réalisés à partir de fils de verre selon l'invention avec les propriétés
20 mécaniques obtenues pour des composites réalisés à partir de fils de verre traditionnels.

EXEMPLE 1

Dans cet exemple, des filaments de verre de 17 μm de diamètre sont obtenus par étirage de filets de verre fondu, ce verre étant un verre AR
25 de composition suivante exprimée en pourcentages pondéraux :

	SiO_2	61,6%
	Al_2O_3	0,9%
	ZrO_2	16,8%
	CaO	5,4%
30	Na_2O	14,7%
	K_2O	0,3%
	Fe_2O_3	0,05%
	Fluor	0,26%
	SO_3	0,05%
35	TiO_2	0,1%

Ces filaments sont revêtus, pendant leur trajet avant rassemblement en fils, de l'ensimage de composition suivante exprimée en pourcentages pondéraux :

	• époxy ester de masse moléculaire égale à 1100 ⁽¹⁾	1.2 %
5	• époxy bisphénol A ⁽²⁾	3.6 %
	• agent de couplage gamma-méthacryloxypropyl triméthoxysilane ⁽³⁾	0,35 %
	• huile minérale ⁽⁴⁾	0,32 %
	• ester d'acide gras ⁽⁵⁾	0,54 %
	• amino diméthyl propyl triméthoxy silane ⁽⁶⁾	0.35 %
10	(silane/agent de protection selon l'invention)	93.64%
	• eau	

Les filaments sont rassemblés en fils, lesquels sont bobinés sous forme de stratifils, puis les stratifils sont chauffés à 130°C pendant 12 heures afin notamment de les sécher. Les fils obtenus présentent un titre de 545 tex et une perte au feu de 1,1 %.

Les fils sont ensuite extraits des enroulements pour mesurer leur ténacité à la rupture en traction dans les conditions définies par la norme ISO 3341. La ténacité à la rupture en traction mesurée sur 8 à 10 éprouvettes est d'environ 36 g/tex (écart-type de 2 g/tex).

La résistance à l'abrasion des fils est également évaluée en pesant la quantité de bourre formée après passage des fils sur une série de tiges. Pour différents fils revêtus de l'ensimage polymérisé décrit dans le présent exemple, la quantité de bourre à l'issue du test est de l'ordre de 28 mg par kg de fil testé.

Des plaques composites à fils parallèles sont également réalisées conformément à la norme NF T 57-152 à partir des fils obtenus. La résine renforcée est une résine vinylester commercialisée sous la référence « Derakane 411/45 » par la société DOW Chemical à laquelle on ajoute, pour 100 parts en poids de résine vinylester, 1.5 part d'un durcisseur commercialisé sous la référence « Trigonox 239 » par la société AKZO, 0.08 part d'un accélérateur de polymérisation commercialisé sous la référence « NL 51P » par la société AKZO, 0.2 parts d'un accélérateur de polymérisation commercialisé sous la référence « NL-63-100 » par la société AKZO et 0,1 parts d'un inhibiteur commercialisé sous la référence

« Promotor C » par la société AKZO.

Les plaques réalisées sont ensuite traitées thermiquement et les propriétés mécaniques présentées par ces plaques, en flexion et en cisaillement, sont mesurées respectivement selon les normes ISO 14125 et
5 ISO 14130 sur les éprouvettes préalablement laissées à 21 °C (avec 50% d'humidité relative ambiante) pendant 72 H. La contrainte à la rupture en flexion, pour un taux de verre ramené à 100 %, est d'environ 2320 MPa (écart-type de 80 MPa) pour dix éprouvettes et la contrainte à la rupture en cisaillement est d'environ 70 MPa (écart-type de 0.4 MPa).

10 Les propriétés mécaniques des éprouvettes sont également mesurées après vieillissement consistant à mettre les éprouvettes dans un ballon d'eau bouillante pendant 72 h puis à les tester 5 heures après. La contrainte à la rupture en flexion après vieillissement, pour un taux de verre ramené à 100 %, est d'environ 1800 MPa (écart-type de 120 MPa) et la contrainte à
15 la rupture en cisaillement est d'environ 52 MPa (écart-type de 1.3 MPa).

EXEMPLE COMPARATIF 1

On procède comme dans l'exemple 1 en remplaçant, dans la composition d'ensimage, le silane selon l'invention par le (N, benzylaminoéthyl) aminopropyl triméthoxysilane commercialisé sous la
20 référence « A1128 » par la société Osi Specialities.

Les fils obtenus présentent un titre de 623 tex et une perte au feu de 1 %.

La ténacité à la rupture en traction est d'environ 38 g/tex (écart-type de 3 g/tex).

25 La quantité de bourre à l'issue du test de résistance à l'abrasion des fils est de l'ordre de 19 mg par kg de fil testé.

Avant vieillissement, la contrainte à la rupture en flexion, pour un taux de verre ramené à 100 %, est d'environ 2350 MPa (écart-type de 80 MPa) et la contrainte à la rupture en cisaillement est d'environ 52 MPa
30 (écart-type de 2.2 MPa) et, après vieillissement, la contrainte à la rupture en flexion, pour un taux de verre ramené à 100 %, est d'environ 1007 MPa (écart-type de 34 MPa) et la contrainte à la rupture en cisaillement est d'environ 20 MPa (écart-type 0.3 de MPa).

EXEMPLE COMPARATIF 2

On procède comme dans l'exemple 1 en remplaçant, dans la composition d'ensimage, le silane selon l'invention par le aminoéthyl aminopropyl triméthoysilane commercialisé sous la référence « Z6020 » par la société Dow Corning.

Les fils obtenus présentent un titre de 654 tex et une perte au feu de 0.9 %.

La ténacité à la rupture en traction est d'environ 35 g/tex (écart-type de 3 g/tex).

La quantité de bourre à l'issue du test de résistance à l'abrasion des fils est de l'ordre de 34 mg par kg de fil testé.

Avant vieillissement, la contrainte à la rupture en flexion, pour un taux de verre ramené à 100 %, est d'environ 2380 MPa (écart-type de 50 MPa) et la contrainte à la rupture en cisaillement est d'environ 54 MPa (écart-type de 1.3 MPa) et, après vieillissement, la contrainte à la rupture en flexion, pour un taux de verre ramené à 100 %, est d'environ 1130 MPa (écart-type de 41 MPa) et la contrainte à la rupture en cisaillement est d'environ 23 MPa (écart-type de 0.7MPa).

On observe que les fils selon l'invention permettent d'obtenir des composites présentant des propriétés mécaniques après vieillissement en milieu humide nettement améliorées par rapport à celles des composites obtenus à partir des fils classiques présentés en exemples comparatifs, la présence de l'agent de protection ne nuisant pas en outre aux autres propriétés des fils, par exemple à l'aptitude à l'enroulement ou au tissage des fils. A noter que les résultats après vieillissement en milieu acide ou après vieillissement en milieu basique (non rapportés, peu de différence pour ces résultats entre les présents exemples) sont également très satisfaisants.

Les fils selon l'invention peuvent être utilisés pour réaliser divers composites et notamment pour réaliser des tubes, tuyaux, citernes par enroulement ou pour réaliser des joncs pultrudés pouvant être utilisés en remplacement de fers à béton, etc...

(1) Commercialisé, dilué à 40%, sous la référence « Neoxil 962 D » par la Société DSM

(2) Commercialisé, dilué à 60 %, sous la référence « Epirez 3510W60 » par la Société Resolution

(3) Commercialisé sous la référence « Silquest A 174 » par la Société Osi Specialities

- (4) Commercialisé sous la référence « Torfil LA4 » par la Société Lamberti
- (5) Commercialisé sous la référence « Syntofil » par la Société Lamberti
- (6) Commercialisé sous la référence « Y11637 » par la Société Osi Specialities.

REVENDICATIONS

1. Fils de renforcement, en particulier fils de verre, revêtus d'une composition d'ensimage comprenant au moins un silane répondant à la formule suivante :



dans laquelle :

- R^1 et R^2 sont choisis parmi les atomes ou groupes suivants :
-H, -Cl, -O- R^5 , -O- R^6 -O- R^5 , -O-(C=O)- R^5 , -O- R^6 -(C=O)- R^5 ,
- R^3 est choisi parmi les atomes ou groupes suivants :
10 -Cl, -O- R^5 , -O- R^6 -O- R^5 , -O-(C=O)- R^5 , -O- R^6 -(C=O)- R^5 ,
- R^5 et R^6 étant choisis parmi les radicaux hydrocarbonés dont la chaîne principale présente de 1 à 4 atomes de carbone,
- $\text{R}^4 = -\text{R}^7-\text{NHR}^8$
- R^7 étant choisi parmi les radicaux hydrocarbonés ramifiés dont la chaîne
15 principale présente de 2 à 6 atomes de carbone,
- R^8 étant choisi parmi les groupes suivants :
-H, - R^9-NH_2 , - $\text{R}^{10}-\text{NH}-\text{R}^9-\text{NH}_2$,
- R^9 étant choisi parmi les radicaux hydrocarbonés de 1 à 12 atomes de carbone ou parmi les carbonyles,
- 20 • et R^{10} étant choisi parmi les radicaux hydrocarbonés dont la chaîne principale présente de 1 à 6 atomes de carbone.

2. Fils de renforcement selon la revendication 1, *caractérisés en ce que*
 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = -\text{CH}_3\text{O}$, et $\text{R}_4 = -\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$.

25 3. Fils de renforcement selon la revendication 1 ou la revendication 2, *caractérisés en ce que* la composition comprend en outre au moins un gamma méthacryloxy propyl triméthoxy silane ou un vinylsilane.

4. Fils de renforcement selon l'une des revendications 1 à 3, *caractérisés en ce que* la composition comprend en outre au moins un, et de préférence au moins deux, agent(s) collant(s).

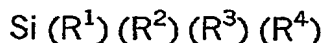
30 5. Fils de renforcement selon l'une des revendications 1 à 4, *caractérisés en ce que* la composition comprend en outre au moins un, et de préférence au moins deux, agent(s) lubrifiant(s).

6. Fils de renforcement selon l'une des revendications 1 à 5,

caractérisés en ce qu'ils sont obtenus à partir d'un verre alcalino-résistant.

7. Fils de renforcement selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisés en ce qu'ils sont utilisés pour le renforcement de matières plastiques, en particulier organiques.

- 5 8. Composition d'ensimage pour fils de renforcement, en particulier pour fils de verre, comprenant au moins un silane répondant à la formule suivante :



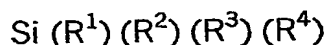
dans laquelle :

- 10 • R^1 et R^2 sont choisis parmi les atomes ou groupes suivants :
-H, -Cl, -O- R^5 , -O- R^6 -O- R^5 , -O-(C=O)- R^5 , -O- R^6 -(C=O)- R^5 ,
• R^3 est choisi parmi les atomes ou groupes suivants :
-Cl, -O- R^5 , -O- R^6 -O- R^5 , -O-(C=O)- R^5 , -O- R^6 -(C=O)- R^5 ,
• R^5 et R^6 étant choisis parmi les radicaux hydrocarbonés dont la chaîne
15 principale présente de 1 à 4 atomes de carbone,
• $\text{R}^4 = -\text{R}^7-\text{NHR}^8$
• R^7 étant choisi parmi les radicaux hydrocarbonés ramifiés dont la chaîne principale présente de 2 à 6 atomes de carbone,
• R^8 étant choisi parmi les groupes suivants :
20 -H, - R^9-NH_2 , - $\text{R}^{10}-\text{NH}-\text{R}^9-\text{NH}_2$,
• R^9 étant choisi parmi les radicaux hydrocarbonés de 1 à 12 atomes de carbone ou parmi les carbonyles,
• et R^{10} étant choisi parmi les radicaux hydrocarbonés dont la chaîne principale présente de 1 à 6 atomes de carbone.
25 9. Composite comprenant au moins une matière organique et/ou une matière inorganique et comprenant des fils de renforcement, une partie au moins de ces fils étant des fils de renforcement selon l'une des revendications 1 à 6.

caractérisés en ce qu'ils sont obtenus à partir d'un verre alcalino-résistant.

7. Fils de renforcement selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisés en ce qu'ils sont utilisés pour le renforcement de matières organiques.

- 5 8. Composition d'ensimage pour fils de renforcement, en particulier pour fils de verre, comprenant au moins un silane répondant à la formule suivante :



dans laquelle :

- 10 • R^1 et R^2 sont choisis parmi les atomes ou groupes suivants :
-H, -Cl, -O- R^5 , -O- R^6 -O- R^5 , -O-(C=O)- R^5 , -O- R^6 -(C=O)- R^5 ,
• R^3 est choisi parmi les atomes ou groupes suivants :
-Cl, -O- R^5 , -O- R^6 -O- R^5 , -O-(C=O)- R^5 , -O- R^6 -(C=O)- R^5 ,
• R^5 et R^6 étant choisis parmi les radicaux hydrocarbonés dont la chaîne
15 principale présente de 1 à 4 atomes de carbone,
• $R^4 = -R^7-NHR^8$
• R^7 étant choisi parmi les radicaux hydrocarbonés ramifiés dont la chaîne principale présente de 2 à 6 atomes de carbone,
• R^8 étant choisi parmi les groupes suivants :
20 -H, - R^9-NH_2 , - $R^{10}-NH-R^9-NH_2$,
• R^9 étant choisi parmi les radicaux hydrocarbonés de 1 à 12 atomes de carbone ou parmi les carbonyles,
• et R^{10} étant choisi parmi les radicaux hydrocarbonés dont la chaîne principale présente de 1 à 6 atomes de carbone.
- 25 9. Composite comprenant au moins une matière organique et/ou une matière inorganique et comprenant des fils de renforcement, une partie au moins de ces fils étant des fils de renforcement selon l'une des revendications 1 à 6.

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235 02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1./1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260399

Vos références pour ce dossier (facultatif)		VG4 2002015 FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0206047	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
FILS DE VERRE DE RENFORCEMENT ET COMPOSITES RESISTANT EN MILIEU CORROSIF.			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
SAINT-GOBAIN VETROTEX FRANCE 130 Avenue des Follaz F-73000 CHAMBERY FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		DALLIES	
Prénoms		ERIC	
Adresse	Rue	266, Rue Richelieu	
	Code postal et ville	73490	LA RAVOIRE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		MOIREAU	
Prénoms		PATRICK	
Adresse	Rue	Lieu-Dit VERNAY	
	Code postal et ville	73190	CURIENNE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE			
(Nom et signature)			
S.A. au Capital de 13 921 875 € 39, Quai Lucien-Lefranc - B.P. 135 Virginie 03810 DAINVILLIERS CEDEX Pouvoir n° 422-56.004.48.39.58.00			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.